










Hydrophobic multilayer glazing

Patent number: EP0692463
Publication date: 1996-01-17
Inventor: CHARTIER PASCAL (FR); AZZOPARDI MARIE-JOSE (FR); CODAZZI NATHALIE (FR); CHAUSSADE PIERRE (FR); NAOUMENKO YVES (FR); GAUTHIER FABIENNE (FR); GUISELIN OLIVIER (FR)
Applicant: SAINT GOBAIN VITRAGE (FR)
Classification:
 - international: C03C17/42
 - european: C03C17/42
Application number: EP19950401671 19950712
Priority number(s): FR19940008734 19940713

Also published as:

 US5800918 (A1)
 JP8175850 (A)
 FR2722493 (A1)
 EP0692463 (B1)

Cited documents:

 EP0545201
 EP0166363
 US5368892
 JP5097477
 JP4285038
 more >>

[Report a data error here](#)

Abstract of EP0692463

A screen comprising a glass substrate, possibly coated with several layers, and a coating which comprises a sublayer of mineral cpds. and a hydrophobic-oleophobic coating. The density of the mineral sub-layer is at least equal to 80% of that of the material of which it is constituted. The sublayer is constituted of one of the materials: Al₂O₃, Ga₂O₃, SnO₂, TiO₂, Ta₂O₅, Cr₂O₃, ZrO₂, Nb₂O₅, In₂O₃, Fe₂O₃, CoO₃, V₂O₅, Y₂O₃, TiN, SiO_x (x = 1 or 2) and SiOpCq (p = 1-2 and q = 0 or 1), alone or in combination. The thickness of the layer is 80-5000 Angstrom. The mass density, i.e. the density of the crystalline species, is >= 90% of the materials of the sublayer. More pref., the compsn. of the sublayer is SnO₂ doped with F. The hydrophobic-oleophobic layer comprises at least 1 hydrolysable fluorinated alkylsilane or a mixt. of these with other silanes. More pref. it is a perfluoro-alkylsilane of formula: CF₃-(CF₂)_n-(CH₂)_m-SiX₃, where n = 0-12; m = 2-5; and X = a hydrolysable gp.. The thickness of the coating is 10-50 Angstrom. The coated screen pref. comprises a glass substrate with a functional coating stack. The final coating comprising a mineral layer (of density >= 80%) covered with a hydrophobic/oleophobic coating as described above. The angle of contact of a drop on the surface, having been subjected to 500 rotations of a grindstone (ASTM D1044-78 standard), is >60 degrees. The functional coating is anti-reflective or low emissive and/or conductive. Prodn. of the screen comprises: deposition of a hydrophobic/oleophobic layer on a dense mineral sublayer (after cleaning of the latter) by contact with a soln. contg. a hydrolysable fluorinated alkylsilane in a non-polar solvent system; or cleaning of the substrate to be coated, deposition of a mineral sub-layer (of density >= 80%), cleaning of the sublayer, deposition of a hydrophobic/oleophobic coating.

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 692 463 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
17.01.1996 Bulletin 1996/03

(51) Int Cl.⁶: **C03C 17/42**

(21) Numéro de dépôt: **95401671.3**

(22) Date de dépôt: **12.07.1995**

(84) Etats contractants désignés:
BE DE ES FR GB IT SE

(30) Priorité: **13.07.1994 FR 9408734**

(71) Demandeur: **SAINT-GOBAIN VITRAGE**
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeurs:
• **Chartier, Pascal**
F-91400 Orsay (FR)

- **Azzopardi, Marie-José**
F-75009 Paris (FR)
- **Codazzi, Nathalie**
F-95120 Ermont (FR)
- **Chaussade, Pierre**
F-45600 Sully sur Soire (FR)
- **Naoumenko, Yves**
F-45460 Bray en Val (FR)
- **Gauthier, Fabienne**
F-45600 Sully sur Loire (FR)
- **Guiselin, Olivier**
F-75016 Paris (FR)

(74) Mandataire:
Le Vaguerèse, Sylvain Jacques et al
F-93300 Aubervilliers Cédex (FR)

(54) **Vitrage hydrophobe multicouches**

(57) L'invention concerne un vitrage comprenant un substrat en verre éventuellement recouvert, au moins en partie, d'une ou plusieurs couches et un revêtement hydrophobe-oléophobe et résistant à l'abrasion compre-

nant une sous-couche essentiellement minérale et une couche hydrophobe-oléophobe. La densité de la sous-couche selon l'invention est au moins égale à 80 % de celle du matériau qui la constitue.

EP 0 692 463 A1

Description

L'invention concerne un vitrage « non-mouillable » et son procédé de fabrication.

Les vitrages dont il est question dans la suite sont constitués d'un verre minéral ou organique. Ils sont utilisés, en particulier, sur les véhicules, par exemple dans le domaine aéronautique, ferroviaire ou automobile. Ils peuvent aussi être utilisés dans le domaine du bâtiment.

La « mouillabilité » désigne la tendance des liquides polaires ou non-polaires à adhérer au vitrage en formant un film gênant. Elle désigne aussi la tendance à retenir les poussières de toutes natures.

La présence d'un film liquide ou de poussières altère la vision au travers du vitrage et diminue sa transparence.

Pour remédier à ces difficultés il est connu de couvrir les vitrages d'un revêtement non-mouillable.

Un revêtement connu est obtenu à partir d'un mélange constitué d'un perfluoroalkyle silane et d'un télomère oléfinique fluoré comme décrit dans la demande EP 452 723. Un autre revêtement connu est celui décrit dans la demande EP 492 545. Ce revêtement est à base d'un alkylsilane fluoré. Il est apparu que les propriétés de ces revêtements se dégradent dans le temps. C'est en particulier le cas sur les vitrages de véhicules qui subissent les contraintes climatiques (humidité, rayonnement U.V., ...), mais aussi des contraintes mécaniques dues, par exemple, au frottement d'essuie-glaces et/ou aux chiffons de polissage ou de nettoyage.

Pour améliorer la résistance aux contraintes climatiques, les demandes EP 497 189 et EP 476 510 décrivent un revêtement dont l'interface avec le vitrage est rendu irrégulier. La demande EP 497 189 décrit plus précisément la formation d'irrégularités de l'ordre du micron obtenues, soit par un traitement de surface du substrat, soit par la présence de particules sur le substrat ou incorporées dans une sous-couche ou dans la couche non-mouillable. La demande EP 476 510 décrit l'utilisation d'une sous-couche rendue irrégulière par une attaque à base d'acide fluorhydrique ou par l'action d'un plasma.

L'obtention de ces revêtements nécessite cependant une opération supplémentaire pour la formation de ces irrégularités. Par ailleurs, il est apparu que la résistance à l'abrasion de ces revêtements n'était pas entièrement satisfaisante.

L'invention a pour but un vitrage non-mouillable présentant une résistance améliorée aux contraintes climatiques et qui offre, par ailleurs, une résistance mécanique améliorée, notamment un vitrage qui conserve ses propriétés de non-mouillabilité malgré l'abrasion qu'il subit.

L'invention a également pour but un vitrage fonctionnel non-mouillable dont la durabilité est améliorée, notamment la résistance aux contraintes climatiques.

Le vitrage selon l'invention comprend un substrat, notamment un substrat en verre, éventuellement recouvert, au moins sur une partie, d'une ou plusieurs couches fonctionnelles et muni d'un revêtement comprenant une sous-couche essentiellement minérale et une couche hydrophobe et oléophobe. La densité de la sous-couche selon l'invention est au moins égale à 80 % de la densité massique du matériau qui la constitue.

Par « densité massique », on entend la densité des formes cristallines du matériau constituant la sous-couche. La sous-couche selon l'invention présente une forte densité, de préférence supérieure à 90 % de la densité massique du matériau qui la constitue.

Les sous-couches envisagées selon l'invention sont des sous-couches essentiellement minérales, c'est-à-dire dont la proportion en éléments carbone est minoritaire. Elles sont constituées essentiellement d'un matériau choisi parmi les matériaux suivants : Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO_3 , V_2O_5 , Y_2O_3 , TiN , SiO_x avec x compris entre 0 et 2, SiO_pC_q avec p compris entre 1 et 2 et q étant 0 ou 1, seuls ou en combinaison.

Avantageusement la sous-couche selon l'invention est également très dure. Sa dureté est de préférence supérieure à celle du verre. Elle présente avantageusement une structure cristalline.

L'amélioration constatée selon l'invention est vraisemblablement à rapprocher du nombre et du type de liaisons qui s'établissent entre les sous-couches et la couche hydrophobe et oléophobe. Elles mettent en effet en jeu des configurations atomiques correspondant à des liaisons fortes de type covalent. En outre, les caractéristiques mécaniques des sous-couches confèrent une résistance à l'abrasion améliorée au revêtement de l'invention. Sans que l'invention soit liée par cette interprétation, la sous-couche est alors capable d'absorber les contraintes mécaniques qui se propagent prioritairement en son sein.

Pour obtenir ce résultat, il convient de former des sous-couches d'épaisseurs convenables. Les sous-couches utilisées selon l'invention présentent, de préférence, une épaisseur qui n'est pas inférieure à 80 Angströms. Par ailleurs, un accroissement de l'épaisseur au-delà d'une certaine limite n'apporte plus d'avantage sensible et peut dégrader les qualités de transparence du vitrage. Pour cette raison, on préfère utiliser des couches dont l'épaisseur ne dépasse pas 5000 Angströms.

Selon une variante avantageuse, la sous-couche est conductrice, susceptible par exemple d'évacuer les charges électrostatiques présentes sur une face du vitrage. Le revêtement selon l'invention allie ainsi deux fonctions, à savoir : une protection électrostatique du vitrage et une fonction non-mouillable. La sous-couche peut être à base d'un oxyde métallique conducteur. Elle peut également être dopée par un constituant pour lui conférer des propriétés conductrices.

satisfaisantes. Il s'agit, de préférence, d'une sous-couche à base d'oxyde d'étain dopé au fluor, dont le taux de porteurs est compris entre 10^{19} et 10^{21} par cm^3 .

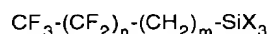
Pour former les sous-couches utilisées selon l'invention, les techniques connues pour la formation de telles couches sont généralement applicables. Il est ainsi possible d'utiliser une technique de dépôt sous vide (évaporation thermique, pulvérisation cathodique...). Il peut aussi s'agir de techniques par décomposition thermique ou ionique du type CVD (Chemical Vapour Deposition), de CVD plasma, ou encore de couches formées par pyrolyse de poudres, de solutions ou de vapeurs.

Les sous-couches formées par pyrolyse conviennent particulièrement bien à la mise en oeuvre de l'invention compte tenu du fait que ces couches sont fortement adhérentes au substrat, présentent une grande compacité et sont cristallines.

La sous-couche selon l'invention peut être située sur le substrat en verre ou sur tout type de couche, par exemple une couche mince pouvant faire partie éventuellement d'un empilement de couches.

Selon l'invention, on utilise avantageusement pour couche non-mouillable une couche constituée essentiellement d'alkylsilanes fluorés hydrolysables. Il s'agit, de préférence, de couches de type monomoléculaire obtenues à partir d'au moins un alkylsilane fluoré dont la chaîne carbonée, éventuellement ramifiée, comporte au moins six atomes de carbone, le carbone de la ou des extrémités étant entièrement substitué par du fluor. La couche peut également être obtenue à partir d'alkylsilanes fluorés ou d'un mélange d'alkylsilanes fluorés et, éventuellement, d'un mélange d'alkylsilanes fluorés et de silanes du type SiX_4 dans lequel X est une fonction hydrolysable.

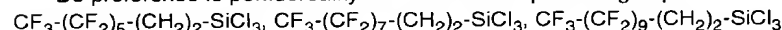
L'alkylsilane fluoré est de préférence un perfluoroalkylsilane de forme générale :



dans laquelle :

- n est 0 à 12
- m est 2 à 5
- X est un groupement hydrolysable, par exemple un groupement chloré ou alkoxy.

De préférence le perfluoroalkylsilane est choisi parmi le groupe :



Les organosilanes du type indiqué ci-dessus présentent la particularité de se fixer sur la sous-couche par l'intermédiaire de sites réactifs superficiels de la sous-couche.

En choisissant les conditions de mise en oeuvre convenablement, il se forme des couches dites monomoléculaires bidimensionnelles d'une épaisseur comprise entre 10 et 50 Angströms. La structure générale de ces couches est, pour chaque organosilane, une liaison covalente au point de fixation sur la sous-couche et deux liaisons covalentes avec des molécules d'organosilane voisines par les deux autres fonctions hydrolysables. La couche ainsi formée est une monocouche à motifs polysiloxanes dans laquelle les organosilanes ont été greffés régulièrement.

La couche monomoléculaire présente, vers l'extérieur, les chaînes fluorocarbonées suivant un arrangement régulier, l'extrémité des chaînes constituant la face externe du vitrage revêtu. Selon l'invention, au moins les extrémités des chaînes sont fluorées ce qui leur confère, non seulement un caractère hydrophobe particulièrement marqué, mais aussi une grande résistance au vieillissement lorsque le vitrage est soumis au rayonnement U.V.

On obtient selon l'invention un revêtement dont la durabilité, en termes de résistance mécanique et chimique, est améliorée. L'angle de contact d'une goutte d'eau avec le revêtement de l'invention est supérieur à 60° et, avantageusement, supérieur à 75° après que le revêtement ait subi une abrasion de 500 tours de meule selon la norme ASTM D 1044-78 ou après que le revêtement ait été maintenu 4 heures dans l'eau bouillante déminéralisée.

L'invention concerne également le procédé d'obtention d'un tel revêtement.

Le procédé comprend notamment les étapes suivantes :

- dépôt d'une couche hydrophobe sur un substrat muni d'une sous-couche dense et essentiellement minérale, après un éventuel nettoyage de ladite sous-couche, par mise en contact du substrat muni de la sous-couche avec une solution contenant au moins un alkylsilane fluoré dans un solvant non-polaire. Il peut s'agir d'une solution à base d'un alkylsilane fluoré ou d'un mélange d'alkylsilanes fluorés et, éventuellement, d'autres silanes.

Les nettoyages et notamment celui de la sous-couche sont des étapes importantes car elles déterminent le nombre de sites réactifs susceptibles d'établir une liaison entre le substrat et la sous-couche et entre la sous-couche et la couche. Il va de soi que, plus le nombre de sites est grand, plus le revêtement est fixé solidement au substrat et notamment la couche solidement fixée au substrat. Le nettoyage permet l'élimination des contaminations absorbées s'opposant à une bonne fixation. Il est à noter qu'une sous-couche déposée sous vide ne nécessite pas de nettoyage car on peut considérer qu'elle est propre à sa sortie de la cloche sous vide.

Un procédé d'obtention du vitrage selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- éventuel nettoyage de la surface du substrat à enduire,
- 5 • dépôt d'une sous-couche essentiellement minérale, la densité de la sous-couche étant au moins égale à 80 % de la densité massique du matériau qui la constitue,
- éventuel nettoyage de la sous-couche à revêtir,
- 10 • dépôt d'une couche hydrophobe et oléophobe sur ladite sous-couche nettoyée.

Le dépôt de la sous-couche est obtenu par décomposition de molécules et, avantageusement, par pyrolyse.

Le dépôt de la couche non mouillable s'effectue par mise en contact du substrat revêtu de la sous-couche avec une solution à base d'alkylsilane fluoré ou d'un mélange d'alkylsilanes fluorés et, éventuellement, d'autres silanes dans un système solvant non-polaire. Le temps de réaction est compris entre 5 et 30 minutes et, de préférence, de l'ordre de 10 minutes.

La solution comprend un alkylsilane de type décrit ci-dessus, dont la concentration varie de $2 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l dans un système solvant non-polaire. Le choix du solvant n'est pas indifférent et influe sur le taux d'alkylsilanes greffés sur le substrat. Le système de solvant est constitué d'au moins 80 % en volume de solvant non polaire et de 20 % de solvant(s) chloré(s). Le solvant non-polaire comporte, de préférence, une chaîne carbonée dont la longueur est du même ordre de grandeur que celle de l'organosilane utilisé. En autres termes, le nombre de carbones du solvant est globalement identique, à deux ou trois carbones près, au nombre de carbones présents dans la chaîne carbonée de l'organosilane. Le solvant non-polaire est, de préférence, choisi parmi le n-héxadécane ou l'iso-octane, le solvant chloré est, de préférence, choisi dans le groupe comprenant le dichlorométhane, le trichlorométhane, le trichloroéthane, le trichloroéthylène, le trichlorotrifluoroéthane et le tétrachlorure de carbone. Un système particulièrement préféré pour la mise en oeuvre de l'invention est composé d'un solvant non-polaire.

Une fois traité, le support est prêt à être utilisé sans qu'un traitement thermique ultérieur ne soit nécessaire.

Selon une variante de l'invention, la couche hydrophobe et oléophobe est déposée sur au moins une partie d'une sous-couche essentiellement minérale dont la densité est égale à au moins 80 % de la densité du matériau qui la constitue, cette sous-couche faisant partie d'un empilement fonctionnel ou étant elle-même une couche fonctionnelle.

Selon une variante préférée, la sous-couche est constituée essentiellement d'oxyde de silicium et, en particulier, de dioxyde de silicium.

On comprend par couche fonctionnelle ou empilement fonctionnel, une couche ou un empilement conférant des propriétés particulières au vitrage, notamment des propriétés thermiques, optiques ou électriques.

Comme empilement fonctionnel on peut citer, par exemple, un empilement antireflet, un empilement bas émissif et/ou conducteur ou tout autre type d'empilement.

Le vitrage selon l'invention présente, outre les propriétés conférées par l'empilement fonctionnel, des propriétés hydrophobes et oléophobes. En outre, la résistance aux conditions climatiques de l'empilement fonctionnel, en particulier de la couche à base d'oxyde de silicium, est améliorée par la présence de la couche hydrophobe et oléophobe. Cette amélioration est notamment sensible pour les couches fonctionnelles déposées, par exemple, sous vide et utilisées en tant que couches extérieures, c'est-à-dire les couches soumises aux conditions climatiques.

Selon une variante préférée de l'invention, le vitrage comprend un substrat en verre, un empilement antireflet dont la dernière couche, c'est-à-dire la plus éloignée du substrat est une couche dense constituée essentiellement d'oxyde de silicium et une couche hydrophobe et oléophobe constituée essentiellement d'alkylsilanes fluorés hydrolysables telle que décrite ci-dessus. L'empilement antireflet est constitué d'une alternance de couches minces à haut et bas indices de réfraction en un matériau diélectrique, la dernière couche étant une couche bas indice en oxyde de silicium. Les couches dites bas indice ont, de préférence, un indice de réfraction compris entre 1,38 et 1,65. Les couches dites à haut indice ont un indice de réfraction supérieur à 1,85 et, de préférence, compris entre 2 et 2,45.

Un empilement préféré de l'invention est celui décrit dans la demande de brevet WO 92/04185, incorporé par référence dans la demande, dans lequel la couche à haut indice est une couche à base d'oxyde de niobium et la couche bas indice est une couche à base d'oxyde de silicium. Ces couches sont déposées, par exemple, par des techniques sous vide connues, du type pulvérisation cathodique réactive. Eventuellement, une couche intermédiaire peut être prévue entre l'empilement et le substrat, par exemple une couche écran à la diffusion des alcalins telle que décrite dans la demande non publiée FR 95/02102, incorporée par référence dans la présente demande.

Un tel empilement a pour fonction de diminuer la réflexion lumineuse du vitrage donc d'en augmenter sa transmission lumineuse. Un substrat ainsi revêtu voit donc s'accroître son ratio lumière transmise/lumière réfléchie, ce qui améliore la visibilité des objets placés derrière lui.

Selon une autre variante de l'invention, l'empilement fonctionnel est un empilement bas émissif et/ou conducteur.

Un tel empilement comprend au moins une couche conductrice et/ou basse émissive à base d'oxyde métallique, notamment un oxyde métallique dopé, par exemple d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) ou l'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2\text{:F}$). Un tel empilement est, par exemple, décrit dans les demandes de brevets EP 544 577 et EP 500 445.

Selon une variante préférée de l'invention, l'empilement est celui décrit dans la demande FR 2 704 545, incorporée par référence dans la présente demande.

Il comprend outre la couche conductrice et/ou basse émissive à base d'oxyde(s) métallique(s), un revêtement interne d'épaisseur géométrique variable comprise entre 90 nm et 135 nm et d'indice de réfraction compris entre 1,65 et 1,90. Cette couche interne est située entre le substrat et la couche conductrice et/ou basse émissive. Cette dernière est revêtue d'une couche « externe » d'épaisseur géométrique comprise entre 80 et 110 nm et d'indice de réfraction compris entre 1,40 et 1,65 et qui est constituée essentiellement d'oxyde de silicium. Le revêtement interne est, quant à lui, constitué de préférence d'un oxycarbure et/ou oxynitride de silicium.

Un tel empilement, dans le domaine du bâtiment, a pour fonction d'accroître le taux de réflexion du vitrage, côté intérieur de la pièce, dans l'infrarouge lointain, rayonnement émis par la pièce. Cela permet d'améliorer le confort des habitants, notamment en hiver, en réduisant les pertes énergétiques dues, pour une part, à une fuite de ce rayonnement vers l'extérieur à travers le vitrage. On peut aussi utiliser ce produit pour ses propriétés de faible résistivité, par exemple pour former des vitrages chauffants en prévoyant des arrivées de courant, notamment en tant que pare-brise ou lunette arrière chauffante dans une automobile.

Bien entendu, tout autre type d'empilement fonctionnel de couches ou une couche fonctionnelle peut être envisagé (e) selon l'invention dans la mesure où la dernière couche, c'est-à-dire la plus éloignée du substrat, est une couche essentiellement minérale dont la densité est égale à au moins 80 % de celle du matériau qui la constitue.

Les vitrages préparés avec les revêtements selon l'invention sont, à la fois, fortement hydrophobes et oléophobes. Ils résistent bien au rayonnement U.V., aux agressions chimiques et à l'abrasion mécanique. Ils sont avantageusement utilisés comme vitrages anti-pluie, anti-givre, anti-salissure... ou comme vitrages fonctionnels dont la durabilité est améliorée présentant, en outre, des propriétés hydrophobes et oléophobes. Ils sont particulièrement utiles comme vitrages dans des véhicules terrestres, aéronautiques ou pour des bâtiments.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent les caractéristiques et avantages de l'invention :

- l'exemple 1 compare la durabilité du revêtement de l'invention à celle d'un revêtement inapproprié,
- les exemples 2 et 3 illustrent la durabilité améliorée d'un revêtement selon l'invention.
- l'exemple 4 illustre les propriétés d'oléophobie du revêtement de l'invention,
- l'exemple 5 illustre la durabilité améliorée d'un vitrage antireflet.

La durabilité du revêtement selon l'invention est mesurée par plusieurs tests.

La résistance chimique est mesurée soit par le test à l'eau bouillante, soit par le test dit au brouillard salin.

Le test à l'eau bouillante consiste à plonger dans de l'eau déminéralisée bouillante l'échantillon testé pendant un temps donné. On mesure alors l'angle de contact d'une goutte d'eau sur l'échantillon.

Le test au brouillard salin est décrit dans la norme ISO 9227 et consiste à plonger le substrat dans un brouillard salin neutre à partir de sel de NaCl à 50 g/l, à une température de 35°C et un pH compris entre 6,5 et 7,2.

La résistance à l'abrasion est mesurée au test de Taber selon la norme ASTM D 1044-78. Les échantillons sont soumis à l'action d'une meule de type CS-10F sous une charge de 500 g. Après un nombre donné de tours, l'angle de contact d'une goutte d'eau est mesuré.

La résistance à l'abrasion est aussi mesurée en soumettant un échantillon de 30 x 30 cm² à un balayage d'es-suie-glace. La force appliquée par le balai sur l'échantillon est d'environ 45 N, la cadence du balai est de 111 cycles/min, un cycle étant un mouvement d'aller et retour du balai. La dureté du balai est, quant à elle, égale à environ 70 Shore A.

La dureté est mesurée par le test « Airco » selon lequel on abrase la couche à tester pendant 10 tours par une meule sous une charge de 500 g en utilisant la machine de Taber ASTM 1044-78 et on compte le nombre de rayures formées avec un microscope grossissant 50 fois l'échantillon observé. La dureté est exprimée par la formule :

$$D = 10 \cdot 0,18 R$$

dans laquelle R est la moyenne du nombre de rayures comptées dans quatre carrés de 2,54 cm de côté.

La rugosité de la sous-couche est mesurée avec un profilomètre « Talystep » commercialisé par Rank Precision Industry. Une pointe de diamant affleure la surface de l'échantillon et enregistre les variations d'amplitude correspondant aux rugosités présentes. Pour les mesures faites, le rayon de courbure de la pointe est de 5 microns, la charge est de 30 mg et la vitesse est de 5 microns par seconde. L'amplitude de pic à vallée, représentative des rugosités observées, a été mesurée sur une longueur de 50 µm.

EXEMPLE 1

Des échantillons de verre flotté silico-sodo-calcique sont minutieusement nettoyés. La densité du verre est de 2,4 g/cm³.

Une première série d'échantillons est traitée au moyen d'une solution de décane contenant $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l d'un perfluorosilane de formule $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$. L'épaisseur de la couche obtenue, mesurée par réflectométrie des rayons X, est d'environ 15 Angströms.

Une deuxième série d'échantillons est préparée en déposant une couche de silice par Chemical Vapour Deposition Plasma (CVD Plasma). D'après le spectre infrarouge, la sous-couche de SiO_2 obtenue n'a pas une forte densité masique et constitue une sous-couche inappropriée selon l'invention. Cette sous-couche est nettoyée et recouverte de la même couche que la première série d'échantillons.

Dans la troisième série on utilise des verres revêtus d'une sous-couche SiO_2 obtenue par mise en contact du substrat dans une solution supersaturée en silice obtenue par ajout d'eau et d'un gel de silice dans de l'acide hydrofluorhydrique jusqu'à ce que la concentration d'acide hydrofluorhydrique soit égale à 2.5 mol/l. L'épaisseur de la sous-couche est d'environ 450 Angströms et sa densité d'environ 2,3 g/cm³, c'est-à-dire égale à la densité massique de la silice (structure cristalline de type cristobalite). La sous-couche préalablement nettoyée est revêtue de la même couche hydrophobe que pour les séries précédentes.

Les angles de contact d'une goutte d'eau sont respectivement 110, 105 et 115°. Après 2 puis 4 heures dans l'eau bouillante, les angles mesurés sont respectivement de 60° et inférieur à 60° pour la première série, de 105 et 82° pour la série correspondant à l'invention et de 20° après deux heures dans l'eau bouillante pour la deuxième série.

Contrairement aux revêtements correspondant aux séries 1 et 2, le revêtement selon l'invention présente un angle de contact supérieur à 60° après 2 heures, voire 4 heures, dans l'eau bouillante.

Par ailleurs, des échantillons correspondant aux séries 1 et 3 sont soumis à des tests d'abrasion.

Les angles de contact d'une goutte d'eau mesurés sur les échantillons sont les suivants :

Série	Taber tours		
	100	200	500
1	75	65	< 60
3	90	81	76

En outre, le test de l'essuie-glace est effectué sur la série 1. Après 15.000 cycles, l'angle de contact d'une goutte d'eau est inférieur à 60°, un cycle correspondant à un mouvement d'aller et retour du balai.

Cet exemple illustre la résistance améliorée de la sous-couche selon l'invention, l'angle de contact étant supérieur à 60° après un test d'abrasion ou de résistance chimique.

EXEMPLE 2

Trois séries de plaques sont préparées comme à l'exemple précédent, exceptée la nature des sous-couches.

La quatrième série d'échantillons comporte une sous-couche de SnO_2 dopée au fluor déposée par pyrolyse liquide. Le précurseur est le dibutyloxyde d'étain et l'acétate d'ammonium dans un solvant organique comme décrit dans le brevet FR 1 036 647.

La cinquième série d'échantillons comprend des plaques ayant une sous-couche de SnO_2 obtenue par pyrolyse liquide.

La sixième série comprend des plaques ayant deux sous-couches. La première sous-couche est de SiO_pC_q (avec $1 < p < 2$ et $0 < q < 1$) déposée par CVD plasma, et une sous-couche SnO_2 dopée au fluor déposée par pyrolyse, comme décrit dans la demande de brevet FR 93/01545. L'épaisseur de l'ensemble constitué par ces sous-couches est de 1000 à 4000 Angströms.

Les densités des sous-couches sont de l'ordre de 6,3 g/cm³ pour les séries 4, 5 et 6. Celle-ci est à comparer à la densité de l'oxyde d'étain qui est de 6,9 g/cm³. Autrement dit, la densité des sous-couches est de plus de 90 % de celle du matériau de référence.

Les duretés mesurées selon le test Airco sont respectivement 8,9 ; 9,1 et 8,6 pour les séries 4, 5 et 6. Elles sont supérieures à celle du verre qui est de 7,3.

La rugosité des plaques des séries 4, 5 et 6 est de 180, 240 et 300 Angströms. Cette rugosité est relativement importante. Elle est liée à la nature et au mode d'obtention de ces sous-couches.

Ces plaques sont ensuite nettoyées et revêtues de la même couche hydrophobe qu'à l'exemple 1. Les essais de résistance sont reportés dans le tableau suivant, donnant les angles de contact d'une goutte d'eau avant le test et après

EP 0 692 463 A1

le test de résistance.

Série	Initial	Test à l'eau bouillante			Taber tours		
		2 h	4 h	8 h	100	200	500
4	120°	115	106	105	95	90	85
5	118	106	108	85	89	90	86
6	115	105	95	90	90	90	90

Le test de l'essuie-glace est effectué sur la série 4. Après 100.000 cycles, l'angle de contact d'une goutte d'eau est de 90° et de 80° après 160.000 cycles, un cycle correspondant à un aller et retour du balai.

Ces exemples montrent l'amélioration obtenue en utilisant une sous-couche selon l'invention.

EXEMPLE 3

Trois séries de plaques sont préparées comme à l'exemple 2, à l'exception de la nature des sous-couches.

Les séries 7, 8 et 9 correspondent à des sous-couches à base SiO_pC_q , TiO_2 et Ta_2O_5 .

Les sous-couches à base de TiO_2 et Ta_2O_5 sont obtenues par dépôt sous vide. Leur épaisseur est de quelques centaines d'Angströms. La sous-couche SiO_pC_q (avec $1 < p < 2$ et $0 < q < 1$) est obtenue par Chemical Vapour Deposition.

Les densités mesurées sont respectivement 2,1 ; 3,6 et 7,4 pour les séries 7, 8 et 9. Les densités massiques des constituants correspondant sont 2,3 ; 3,8 (structure cristalline de type anatase) et 8,2. La densité des sous-couches est au moins égale à 90 % des matériaux qui les constituent.

La dureté de la série 8 est de 8,9 et sa rugosité est de 20 Angströms. Celles de la série 3, servant de base de comparaison, sont 8,4 et 20 Angströms.

Les sous-couches préalablement nettoyées sont revêtues d'une couche hydrophobe comme à l'exemple 1.

Les angles de contact d'une goutte d'eau sur les échantillons sont reportés dans le tableau suivant.

Série	Initial	Test à l'eau bouillante		Taber tours		
		2 h	4 h	100	200	500
3	115	105	82	90	80	76
7	117	100	95	88	66	62
8	118	96	92			
9	110	79	77	92	88	86

Cet exemple illustre la bonne résistance chimique et mécanique et à l'abrasion des revêtements selon l'invention. Ce résultat est obtenu même avec une faible rugosité des sous-couches.

EXEMPLE 4

L'angle de contact d'une goutte de vaseline est mesuré sur des échantillons correspondant aux séries 4, 6 et 9. Les résultats sont les suivants :

Série	Initial
4	85°
6	80°
9	72°

Cet exemple illustre les propriétés d'oléophobie des revêtements selon l'invention.

EXEMPLE 5

Deux échantillons, référencés 1 et 2, de verre flotté silico-sodo-calcique sont recouverts d'un empilement antireflet.

Cet empilement est un empilement quadricouches composé de la séquence suivante : verre/ Nb_2O_5 (2)/ SiO_2 (3)/ Nb_2O_5 (4)/ SiO_2 (5). Les dépôts successifs de couches minces se font par pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique.

EP 0 692 463 A1

Les deux couches de Nb_2O_5 d'indice de réfraction d'environ 2,3 sont obtenues par pulvérisation réactive en présence d'oxygène à partir de cibles de niobium ; les deux couches de SiO_2 d'indice de réfraction d'environ 1,47 sont obtenues par pulvérisation réactive en présence d'oxygène à partir de cibles de silicium dopé au bore ou à l'aluminium.

L'épaisseur géométrique en nanomètres de chacune des couches de l'empilement est donnée dans le tableau suivant :

	épaisseur (nm)
Nb_2O_5 (2)	12
SiO_2 (3)	38
Nb_2O_5 (4)	120
SiO_2 (5)	87

Sur l'un des échantillons, référencé 1, la couche SiO_2 (5), préalablement nettoyée, est recouverte d'une couche hydrophobe et oléophobe telle que décrite dans l'exemple 1. L'épaisseur de la couche hydrophobe et oléophobe est de 15 Angströms et son indice de réfraction égal à 1,3.

L'échantillon 2 est démunie de la couche hydrophobe.

Ces deux échantillons sont soumis au test de brouillard salin. On mesure la valeur de réflexion lumineuse R_L en pourcentages, selon l'illuminant D_{65} , à incidence normale initiale et après 14 jours passés dans une atmosphère saline. Les résultats sont les suivants :

Echantillon	R_L initial	R_L après 14 jours
1	0,5	1,0
2	0,5	10,7

Cet exemple illustre la durabilité améliorée d'un vitrage antireflet revêtu d'une couche hydrophobe et oléophobe.

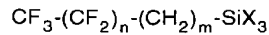
Revendications

- Vitrage comprenant un substrat en verre éventuellement recouvert, au moins sur une partie, d'une ou plusieurs couches et un revêtement comprenant une sous-couche essentiellement minérale et une couche hydrophobe-oléophobe, caractérisé en ce que la densité de la sous-couche minérale est au moins égale à 80 % de celle du matériau qui la constitue.
- Vitrage selon la revendication 1, caractérisé en ce que la dureté de la sous-couche est supérieure à celle du verre.
- Vitrage selon la revendication 1 dont la sous-couche présente une épaisseur comprise entre 80 et 5000 Angströms.
- Vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la sous-couche est constituée d'un des matériaux du groupe comprenant : Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO_3 , V_2O_5 , Y_2O_3 , TiN , SiO_x avec x compris entre 0 et 2, SiO_pC_q seuls ou en combinaison, avec p compris entre 1 et 2, et q compris entre 0 et 1.
- Vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la densité massique de la sous-couche est au moins 90 % de la densité du matériau qui la constitue.
- Vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la sous-couche est obtenue par pyrolyse.
- Vitrage selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la sous-couche est conductrice et permet d'évacuer les charges électrostatiques susceptibles de s'accumuler sur le vitrage.
- Vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la sous-couche est constituée de SnO_2 dopé au fluor.
- Vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche hydrophobe-oléophobe est obtenue au moyen d'au moins un alkylsilane fluoré hydrolysable ou d'un mélange d'alkylsilanes fluorés hydrolysa-

EP 0 692 463 A1

bles et, éventuellement, d'autres silanes.

10. Vitrage selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'alkylsilane fluoré est un perfluoroalkylsilane de formule :



dans laquelle n est 0 à 12, m est 2 à 5, X est un groupe hydrolysable.

11. Vitrage selon la revendication 9 ou la revendication 10, caractérisé en ce que la couche hydrophobe est une couche d'une épaisseur comprise entre 10 et 50 Angströms.

12. Vitrage comprenant un substrat en verre et un revêtement hydrophobe-oléophobe et résistant à l'abrasion comprenant une sous-couche essentiellement minérale et une couche hydrophobe-oléophobe, caractérisé en ce que l'angle de contact d'une goutte sur le revêtement ayant subi une abrasion de 500 tours de meule selon la norme ASTM D 1044-78 est supérieur à 60°.

13. Vitrage comprenant un substrat en verre, un empilement fonctionnel dont la dernière couche est une couche essentiellement minérale dont la densité est égale à au moins 80 % de celle du matériau qui la constitue, ladite dernière couche étant recouverte, au moins partiellement, par une couche hydrophobe et oléophobe.

14. Vitrage selon la revendication 13, caractérisé en ce que la couche hydrophobe et oléophobe est une couche selon les revendications 9 à 12.

15. Vitrage selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que la dernière couche de l'empilement fonctionnel est une couche constituée essentiellement d'oxyde de silicium et, de préférence, de dioxyde de silicium.

16. Vitrage selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'empilement fonctionnel est choisi parmi un empilement antireflet ou un empilement bas émissif et/ou conducteur.

17. Procédé de fabrication d'un vitrage selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend notamment les étapes suivantes :

- dépôt d'une couche hydrophobe et oléophobe sur une sous-couche dense et essentiellement minérale après un éventuel nettoyage de cette dernière par mise en contact du substrat revêtu de la sous-couche avec une solution contenant au moins un alkylsilane fluoré hydrolysable dans un système solvant non-polaire.

18. Procédé de fabrication d'un vitrage selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend notamment les étapes suivantes :

- éventuel nettoyage de la surface du substrat à enduire,
- dépôt d'une sous-couche essentiellement minérale, la densité de la sous-couche étant au moins égale à 80 % de la densité massique du matériau qui la constitue,
- nettoyage éventuel de la sous-couche à revêtir,
- dépôt d'une couche hydrophobe et oléophobe sur ladite sous-couche nettoyée.

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 1671

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9320 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 93-164191 & JP-A-05 097 477 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) , 20 Avril 1993 * abrégé *	1-5, 12, 13, 15-18	C03C17/42
X	EP-A-0 545 201 (PPG INDUSTRIES, INC.) * page 2, ligne 36 - page 3, ligne 42 *	1-6, 9-18	
X	EP-A-0 166 363 (ASAHI GLASS COMPANY, LTD.) * page 5, ligne 8 - page 12, ligne 19 * * page 15, ligne 10 - page 16, ligne 12 *	1-6, 9-18	
P, X	US-A-5 368 892 (BERQUIER) 29 Novembre 1994 * colonne 1, ligne 37 - colonne 3, ligne 65 *	1-18	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9247 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 92-386219 & JP-A-04 285 038 (TOKAI RIKI DENKI KK) , 9 Octobre 1992 * abrégé *	1-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9247 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 92-386216 & JP-A-04 285 035 (TOKAI RIKI DENKI KK) , 9 Octobre 1992 * abrégé *	1-18	C03C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16 Octobre 1995	Examinateur Van Bommel, L
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P04.000)

EP 0 692 463 A1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 1671

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015 no. 100 (C-0813) ,11 Mars 1991 & JP-A-02 311332 (SEKISUI CHEM CO LTD) 26 Décembre 1990, * abrégé * -----	1-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16 Octobre 1995	Examinateur Van Bommel, L
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (P04/C03)